Über die Energiedifferenz des phosphorsauren Natrons bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser.

Von **Dr. L. Pfaundler.**

A. Horstmann hat jüngst[1] unter Zugrundelegung der mechanischen Wärmetheorie und einiger von Debray herrührender Bestimmungen der Dampftensionen des phosphorsauren Natrons die Wärmemengen berechnet, welche beim Übergang des Salzes N_2HPO_4 in das Salz $N_2HPO_4 + 7H_2O$ und weiterhin in das Salz $N_2HPO_4 + 12H_2O$ frei werden. Er bedauert, dass keine directen calorimetrischen Bestimmungen vorliegen, durch welche sich die Resultate seiner Rechnung controliren lassen. Im Folgenden sind die Versuche mitgetheilt, die ich zur Ausfüllung dieser Lücke unternommen habe.

Methode. Löst man nacheinander äquivalente Mengen der drei erwähnten Salze in einem Überschuss von Wasser auf, so zwar, dass die resultirende Lösung stets dieselbe Concentration erhält, so gelangen die Salze aus ihren verschiedenen Anfangszuständen in denselben Endzustand. Die Differenzen der diesen Umwandlungen entsprechenden calorimetrischen Effecte sind dann die gesuchten Energiedifferenzen, welche der Umwandlung des ersten Salzes in das zweite und dritte entsprechen.

Die Darstellung der Salze wurde durch eine Analyse controlirt. Das erste Salz wurde durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes und Abpressen, das dritte durch mehrtägiges Erhitzen auf 100°, das zweite durch so lange fortgesetztes Erhitzen auf 100°, bis Salz von dem verlangten Wassergehalte zurückblieb erhalten[2]. Die drei Salze haben folgende Molekulargewichte:

---

[1] Annal. d. Chemie u. Pharm. VIII Suppb. 1 Heft, S. 125.

[2] Die Darstellung gelang so sicherer als durch Auskrystallisirenlassen über 33° Cels.

Salz α	Salz β	Salz γ
N_2HPO_4	$N_2HPO_4+7H_2O$	$N_2HPO_4+12H_2O$
142·8	268·8	358·8.

Zu den Versuchen wurden nun stets folgende Mengen abgewogen, welche im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen, nämlich:

6·51 Grm. 12·25 Grm. 16·35 Grm.

Die angewendete Wassermenge betrug für die drei Salze:

294·84 Grm. 289·10 Grm. 285·00 Grm.

Diese Mengen sind so berechnet, dass nach dem Versuche stets dieselbe Menge (301·35 Grm.) Lösung von derselben Zusammensetzung (5·425% Gehalt an Salz γ), also auch derselben specifischen Wärme zurückblieb. Letztere wurde in drei übereinstimmenden Versuchen = 0·972 gefunden. Die Auflösung geschah in einem Calorimeter aus Messingblech, in welchem ein schalenförmiger Rührer auf und ab bewegt wurde. Die Salze wurden im feingepulverten Zustande mit einer Temperatur, die möglichst gleich der des Wassers war, in dasselbe eingestreut.

Beim Salz γ war die Auflösung in 1½ Minuten, beim Salz β in 2 bis 3 Minuten beendet. Salz α benöthigte stets mindestens 5 Minuten bis zur völligen Lösung. In grössern Massen ins Wasser getaucht, bildet es einen harten Klumpen, der sehr lange Zeit zur Lösung beansprucht. Dabei steigt die Temperatur anfangs, um dann bald wieder zu sinken[1]. Die Correction wegen der Wärmeeinflüsse der Umgebung wurde in der Weise, wie ich dies seinerzeit beschrieben habe, berechnet.

Beobachtungsresultate. Dieselben sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und bedürfen keiner weitern Erklärung.

---

[1] Ich dachte anfänglich, dass das Salz α hiebei in Salz β oder γ übergehe und dann erst sich löse. Unter dieser Voraussetzung suchte ich aus der stattgehabten Temperaturerhöhung die Wärmeentwicklung zu berechnen. Allein die Werthe fielen nur ungefähr halb so gross aus, als sie sich später ergaben. Bei der Analyse zeigte sich dann auch, dass die zuerst entstehende harte Verbindung nur 36·5% Wasser enthält, was mit der Formel $Na_2HPO_4+3\frac{1}{2}H_2O$ (vielleicht $N_2HPO_4+N_2HPO_47H_2O$) nahezu stimmt. Letztere verlangt nämlich 35·00%.

Num. des Versuchs	Angewandtes Salz und berechneter Wassergehalt	Gefundener Wassergehalt des Salzes	Gesammtwasserwerth des Calor. mit Inhalt	Anfangs Temperatur	Endtemperatur (corr.)	Temperatur-Zunahme	Entwickelte Wärmemenge	Correction wegen geringer Abweich. d. Temp. d. Salzes	Corrigirter Werth der entwickelten Wärmemenge	Mittel
1	Salz γ (62·7%)	62·62	297·48	17°65	14°23	—3°42	—1017·38	—10·46	—1027·84	
2		"		17·65	14·26	—3·39	—1008·84	—11·38	—1020·22	—1024·98
3		62·90		17·94	14·52	—3·42	—1017·31	— 8·50	—1025·88	
4				18·49	15·07	—3·42	—1017·38	— 8·59	—1025·97	
5	Salz β (50·23%)	50·37	297·48	18·90	17°17	—1·73	—518·68	—	—518·68	—516·22
6				19·40	17·68	—1·72	—513·76	—	—513·67	
7	Salz α (6·30%)	6·14	297·48	18·84	19·68	+0·84	+249·88	—	+249·88	+249·88
8		"		18·86	19·70	+0·84	+249·88	—	+249·88	
9		6·29		17·90	18·65	+0·75	+223·11	—	+223·11	+227·57
10				17·94	18·72	+0·78	+232·03	—	+232·03	

Bei den Versuchen 9 und 10 dauerte die Lösung des Salzes länger, weshalb sie wohl weniger genau ausgefallen sein mögen, deshalb wurden auch die Mittel abgesondert berechnet.

Wie man sieht, fällt die Wärmeentwicklung bei Salz γ und β negativ aus, nur bei Salz α wird Wärme frei.

Die Berechnung der Wärmeeffecte für den Übergang des Salzes α in die andern beiden ergibt sich nun auf folgende Weise:

16·35 Grm. Salz γ verbrauchen beim Lösen	1024·98 WE.
12·25 β	516·22 „
Es entspricht also eine Aufnahne von 4·10 Grm. Wasser die Wärmeentwicklung	508·76 WE.

Hieraus berechnet sich für die Gewichtseinheit des Wassers 124·09 WE.

16·35 Grm. Salz γ verbrauchen beim Lösen	1024·98 WE.
6·51 α entwickeln	249·88 „
Es entspricht also der Aufnahme von 9·84 Grm. Wasser	1274·86 WE.

Also auf die Gewichtseinheit des Wassers 129·56[1].

12·25 Grm. Salz β verbrauchen beim Lösen	516·22
6·51 α entwickeln	249·88
Es entspricht also der Aufnahme von 5·74 Grm. Wasser	766·10

Also auf die Gewichtseinheit des Wassers 133·47 [1].

Zusammenstellung der Resultate. Beim Vergleiche dieser Zahlen mit den von Horstmann berechneten ergibt sich keine Übereinstimmung. Die ersten 7 Moleküle Wasser entwickeln per Kilogramm fast ebenso viel Wärme, wie die spätern 5 Moleküle, die entsprechenden Wärmemengen sind nämlich:

für die Reactionen:

---

[1] Rechnet man mit den Zahlen der Versuche 9 und 10, so erhält man statt 129·56 und 133·47 die Werthe: 127·30 und 129·58.

$N_2HPO_4+7\,H_2O$	$(N_2HPO_4+7\,H_2O)+5\,H_2O$	$N_2HPO_4+12\,H_2O$
per Kilogramm nach der Rechnung von Horstmann		
215·2	78·6	158·3
nach meinen Versuchen:		
133·47	124·09	129·56.

Ich kann unmöglich zugeben, dass diese Abweichungen in Fehlern der calorimetrischen Messung ihre Erklärung finden, muss es demnach vorderhand dahin gestellt sein lassen, ob sie in Unrichtigkeiten der Dampftensionsbestimmungen oder anderswo begründet seien.
